

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-144965

(43)Date of publication of application : 19.05.1992

(51)Int.Cl.

C04B 35/58

(21)Application number : 02-086664

(71)Applicant : MAZDA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 30.03.1990

(72)Inventor : TAKAMI AKIHIDE

SAKATE NOBUO

## (54) CERAMIC MEMBER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a ceramic member, having abrasion resistance coexisting with mechanical strength at high levels and excellent in sliding characteristics by adding specific amounts of SiC whiskers, a specific sintering assistant and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to a silicon nitride-based ceramic member.

CONSTITUTION: A ceramic member which is a silicon nitride-based ceramic member, containing SiC whiskers added thereto and further Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added to a sintering assistant consisting essentially of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> with the content of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> within the range of 0.25-0.75 expressed in terms of weight ratio in the whole sintering assistant. In the aforementioned ceramic member, wettability of the SiC whiskers with the sintering assistant is further improved by adding the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as the sintering assistant to increase the mechanical strength. It is thought that thin glass layers are formed in crystal grain boundaries by addition of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and converted into crystal layers with thermal history to firmly bond mutual crystal grains.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

REST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平4-144965

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>

C 04 B 35/58

識別記号

102 K  
102 M

府内整理番号

8821-4G  
8821-4G

⑩公開 平成4年(1992)5月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑥発明の名称 セラミック部材

⑦特 願 平2-86664

⑧出 願 平2(1990)3月30日

⑨発明者 高見 明秀 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

⑩出願人 坂手 宣夫 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

⑪代理人 マツダ株式会社 広島県安芸郡府中町新地3番1号

⑫代理 人 弁理士 福岡 正明

## 明細書

## 1. 発明の名称

セラミック部材

## 2. 特許請求の範囲

(1) SiCウイスカを添加した窒化けい素系セラミック部材であって、 $Y_2O_3$ とCeO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>とを主成分とする焼結助剤にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が添加されていると共に、このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む全焼結助剤中におけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が重量比で0.25～0.75の範囲であることを特徴とするセラミック部材。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

この発明はセラミック部材、特に摺動特性に優れた窒化けい素系セラミック部材に関する。

## (従来の技術)

近年、窒化けい素や炭化けい素等の構造用セラミックが備える耐熱強度、耐摩耗性等に着目して、高出力エンジンのような熱的特性が要求される高温構造部材への採用が試みられている。

しかし、一般にセラミックは脆性が低く亀裂や欠陥に対する感受性が高いことに起因して、品質安定性および均質性に乏しいという問題があつて、上記のような高温構造部材への実用化に際して、素材の品質安定性ないし均質性を向上させることが解決すべき問題となっている。

このような問題に対しては、例えば特開昭59-54680号公報に示されるように、繊維状炭化けい素(以下、SiCウイスカという)等の高強度繊維を窒化けい素(以下、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>という)の母材に分散させるようにしたものがある。これによれば、添加した繊維がもつ弾性によつて機械的強度が増し、この種のセラミック材の品質安定性ないし均質性の向上が期待される。

## (発明が解決しようとする課題)

ところで、この種の構造用セラミックを摺動部材として使用する場合には、優れた機械的強度が要求されるばかりでなく、自己摩耗量が少ないという高度の耐摩耗性も要求されることになり、この種のセラミックを摺動部材として使用する場合

には通常とは異なる高度の要求特性を満足させる必要がある。

この場合、従来、ロッアームチップ等の摺動部材として使用されている  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  系セラミックは、耐摩耗性においても、また接着性においても必ずしも上記の要求特性を満足しているとはいはず、特に面圧が高く、潤滑油の少ない厳しい条件下では焼き付くとおそれもある、何らかの対策が要望されていた。

このような要求に答えるために、イットリア（以下、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  という）、セリヤ ( $\text{CeO}_2$ ) およびジルコニア（以下、 $\text{ZrO}_2$  という）を焼結助剤とする  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  系セラミックに、上記公報記載のように  $\text{SiC}$  ウイスカを分散させたものを摺動部材に用いることが試みられている。

このように  $\text{SiC}$  ウイスカを添加すると、 $\text{SiC}$  ウイスカの引き抜き効果により破壊非性については評価しうる特性を示すが、機械的強度の特性向上は余り見られず改善の余地が残った。

が熱の履歴によって結晶層に変化することによって、結晶粒同士を強固に結合させるからであると考えられる。

また、上記のように  $\text{SiC}$  ウイスカに対する濡れ性が改善されて破壊非性が向上すると共に、 $\text{SiC}$  ウイスカの引き抜き効果によって接着性が向上することから、耐摩耗性が更に向上することになった。

なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有比率として 0.75 以下の値を選択したのは次の理由による。すなわち、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を過剰に添加すると  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分のリッチな部分において脆性がミクロ的に逆に大きくなり、外力を加えることによって当該部分から粒内破壊を生じ、これが全体に波及して機械的強度を逆に低下することになるからである。

#### （実施例）

以下、この発明の実施例について説明する。

まず、実施例に係る織維強化型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体の製造方法について説明すると、高純度の  $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$  粉末に、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$

そこで、本発明は上記の問題に鑑みて、耐摩耗性と機械的強度とが高水準で両立する摺動特性に優れたセラミック部材を実現することを目的とする。

#### （課題を解決するための手段）

すなわち、本願に係る発明者は、 $\text{SiC}$  ウイスカを添加した窒化けい素系セラミックに、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{CeO}_2$  と  $\text{ZrO}_2$  とを主成分とする焼結助剤の一部を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に置換することにより、機械的強度および耐摩耗性が共に向上去ることを見出だし、実験結果から、特に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む全焼結助剤中における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が重量比で 0.25～0.75 の範囲のときに、機械的強度と耐摩耗性が高水準で両立する事実を確認した。

#### （作用）

上記の構成によれば、焼結助剤として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加することにより、焼結助剤と  $\text{SiC}$  ウイスカとの濡れ性が更に改善されて機械的強度が大きくなる。これは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の添加によって結晶粒界に薄いガラス層が形成され、このガラス層

$\text{Y}_2\text{O}_3$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる焼結助剤を加え、さらに強化織維として  $\text{SiC}$  ウイスカを加えた上で、湿式法によって十分に混合する。なお、上記焼結助剤のうち主成分を構成する  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  および  $\text{ZrO}_2$  については、上記  $\text{SiC}$  ウイスカを除いた焼結原料に占める配分比率が、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{CeO}_2$  の合計が 1～14 重量% の範囲が望ましく、また残る  $\text{ZrO}_2$  についても 1～14 重量% の範囲が望ましい。つまり、焼結助剤全体としてみれば、その総量が上記焼結原料に対して 1～28 重量% の範囲で、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{CeO}_2$  と  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  とが、上記の 2 つの条件を満足する範囲で選択されることになる。

次いで、混合後のスラリーを乾燥させた後顆粒状にし、これをホットプレス法により  $\text{N}_2$  ガス雰囲気中で、1,700°C の温度条件下で 2 時間かけて焼結した。

そして、得られた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体を特性評価のために強度測定試験と摩耗性試験を行った。このうち強度試験は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体から J I

S 曲げ試験片を加工し、曲げ強度を測定した。

一方、摩耗試験は次のような手順で行った。まず、第1図に示すように、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体を先端に丸みを持たせて摺動部1aとした概略直方体状のテストピース1に加工する。供試したサンプルピース1の形状寸法を示すと、長さしが10mm、高さしが8.5mm、幅Wが3mm、上記摺動部1aにおける曲率半径Rが28mmである。次いで、このテストピース1を、第2図に示すように、表面にクロムメッキ層2aを設けた回転円盤2上に上記摺動部1aを当接させると共に、該回転円盤2の回転方向に対してその長手方向を直交させるように配置した状態でセットし、上方から試験荷重Fを加えた状態で無潤滑状態で回転円盤2を該ピース1に対して相対速度Vで回転させる。なお、試験荷重Fは5kgf、相対速度Vは1.5m/sに設定した。

換算走行距離が9kmになった時点で回転円盤2の回転を止めて、テストピース1の比摩耗量と回転円盤2の表面粗度とを求める。なお、比摩耗量

向上する結果となつた。

一方、耐摩耗特性については、片対数で表示した第4図(a)に示すように、テストピース1の比摩耗量がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有割合が増加するに伴って減少して、0.75の付近で極小状態を示した後、さらに含有割合を増加させると急激に増加することになった。

なお、回転円盤2の表面粗度は、第4図(b)に示すように、上記テストピース1におけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有割合が増加するに伴って単調な減少傾向を示したが、含有割合が0.75を越えるまではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有しないものに比べて大きな変化は見られなかった。

以上の結果を総合すると、全焼結助剤中におけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有割合が0.25~0.75の範囲においては、第4図(a)(b)示すように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加しない場合に比べて、相手を摩耗させないという非攻撃性を殆ど悪化させることなく耐摩耗特性が向上することになって摺動部材として要求される特性を満足した上で、第3図に示

は、試験荷重および換算走行距離の積に対する上記テストピース1の体積減少量の相対的な比率として求められる。すなわち、比摩耗量が小さいほど耐摩耗性に優れているといえる。

そして、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる全焼結助剤に対するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の割合を0~1の範囲で変えた複数のサンプルを作製し、各サンプルに対して上記の強度試験と摩耗試験を行った。なお、それぞれのサンプルは焼結母材と焼結助剤との総量に対して、30重量%のSiCウイスカを添加したもの用いた。

次に、実験結果について考察する。

まず、曲げ強度については、第3図に示すように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有割合が増加するに伴って次第に増大した後、0.5の付近をピーク(約105kgf/mm<sup>2</sup>)として減少することになった。そして、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有割合が0.25~0.75の範囲においては100kgf/mm<sup>2</sup>を超える曲げ強度を示し、無添加の場合(約80kgf/mm<sup>2</sup>)と比べて2割程度

すように、100kgf/mm<sup>2</sup>を超える曲げ強度が得られることになった。

なお、本実施例においては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>だけを添加した場合について示したが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に加えてNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物を焼結助剤として添加しても良い。そうすれば、さらに高い強度を得ることができる。

#### (発明の効果)

以上のようにこの発明によれば、SiCウイスカを添加した窒化けい素系セラミック部材において、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCeO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>とを主成分とする焼結助剤にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したことにより、SiCウイスカの漏れ性が著しく改善されて無添加の場合と比べて強度が向上することになる。特に、添加するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む全焼結助剤中におけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が重量比で0.25~0.75の範囲とすることにより、強度と耐摩耗特性と相手非攻撃性とが高水準で両立することになって、この種のセラミック

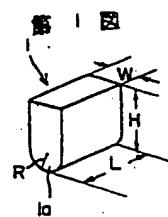
部材を摺動部材として使用する際に優れた摺動特性を示す利点がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

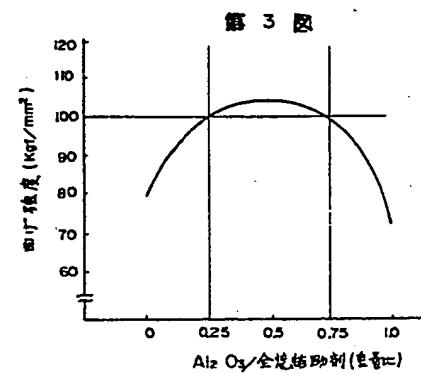
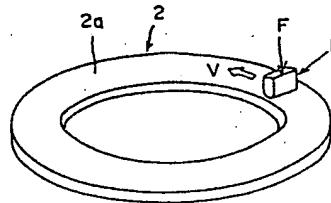
図面は本発明の実施例を示すもので、第1図は摩耗試験に用いるテストピースの斜視図、第2図は摩耗試験の概略構成図、第3図は全焼結剤中における $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有割合を変化させた場合の曲げ強度の特性分布図、第4図(a)(b)はそれぞれ上記割合を変化させた場合の比摩耗量と表面粗度の特性分布図である。

出願人 マツダ株式会社

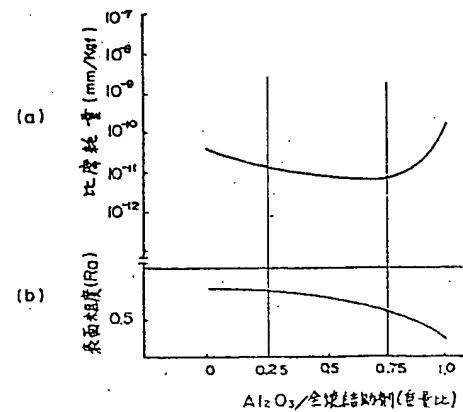
代理人 福岡 正明  
印正士



第2図



第4図



## 補正の内容

## 手続補正書(方式)



平成 3年12月11日

特許庁長官 署

## 1. 事件の表示

平成 2年 特許願 第86664号

## 2. 発明の名称

セラミック部材

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
 住所 広島県安芸郡府中町新地3番1号  
 名称 (313) マツダ株式会社  
 代表者 古田徳昌

## 4. 代理人

住所 〒541 大阪市中央区博労町2丁目4番11号  
 中博ビル  
 氏名 (8301) 弁理士 福岡正 明義面理印正  
 TEL (06) 266-9296



## 5. 補正命令の日付

平成 3年11月26日(発送日)

## 6. 補正の対象

明細書の「図面の簡単な説明」の欄

## 7. 補正の内容

別紙の通り

1. 明細書の「図面の簡単な説明」の欄、第11頁第8行目、「第4図(a)(b)」とあるのを、「第4図」と補正する。

以下余白

